

**HYDROGEN-AND FLUORINE-CONTAINING SURFACTANT AND USE THEREOF I
POLYMERIZATION**

Patent number: JP10212261
Publication date: 1998-08-11
Inventor: FREIRING ANDREW E; HUNG MING-HONG;
RODRIGUEZ-PARADA JOSE M; ZIPPEL ROGER J
Applicant: DU PONT
Classification:
- international: C07C19/16; C07C31/38; C07C53/21; C07C69/63;
C07C69/708; C07C305/26; C08F2/24; C08F14/28;
C08F16/24; C08F14/26; C07C19/00; C07C31/00;
C07C53/00; C07C69/00; C07C305/00; C08F2/12;
C08F14/00; C08F16/00; (IPC1-7): C07C53/21;
C07C19/16; C07C31/38; C07C69/63; C07C69/708;
C07C305/26; C08F2/24; C08F14/26; C08F14/28;
C08F16/24
- european:
Application number: JP19970213927 19970725
Priority number(s): US19960022817P 19960726

Report a data error here

Abstract of JP10212261

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject new partially fluorinated surfactant, causing extremely low chain transfer during polymerization in spite of the pressure of hydrogen and useful for polymerizing a fluorinated monomer. **SOLUTION:** This compound is represented by the formula $R_f - (CH_2)_m R'_f - COOM$ [(m) is 1-3; R_f is a 3-8C perfluoroalkyl, etc.; R'_f is a 1-4C perfluoroalkylene; M is NH_4 , Li, H, etc.], e.g. ammonium 2,2,5,5,6,6,7,8,8,8-undercafluorooctanoate. The compound is obtained by reacting an iodinated ester represented by the formula $I-R'_f-COOR$ (R is a 1-8C alkyl) with a substituted ethylene represented by the formula $R_f - (CH_2)_x - CH=CH_2$ [(x) is 0 or 1; X is H or F] to produce an iodinated ester, which is subsequently reduced to afford an ester represented by the formula $R_f - (CH_2)_m - R'_f - COOR$. The resultant ester is then hydrolyzed with an acid to provide the objective compound in which M is H. The produced compound is further reacted with a base to afford the objective compound in which M is NH_4 , Li, etc.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-212261

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月11日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 7 C 53/21

C 0 7 C 53/21

19/16

19/16

31/38

31/38

69/63

69/63

69/708

69/708

A

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-213927

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月25日

(31) 優先権主張番号 60/022817

(32) 優先日 1996年7月26日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390023674

イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
アンド・カンパニー

E. I. DU PONT DE NEMO
URS AND COMPANY

アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ
ントン、マーケット・ストリート 1007

(72) 発明者 アンドリュウ・イー・フエイリング

アメリカ合衆国デラウェア州19807ウィル
ミントン・ノースパツクリツジドライブ7

(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含水素フッ素界面活性剤及びその重合における使用

(57) 【要約】

【課題】 フッ素化された単量体の重合方法において界面活性剤として有用なフッ素化された化合物。

【解決手段】 内部メチレン基を有し、かつ式 $R_1 - (CH_2)_m - R_2 - COOM$ を有し、ここに m が 1 ~ 3 であり、 R_1 が炭素原子 3 ~ 8 個を含むパーフルオロアルキルまたはパーフルオロアルコキシであり、 R_2 が炭素原子 1 ~ 4 個を含む直鎖状もしくは分枝鎖状のパーフルオロアルキレンであり、そして M が NH_4 、 Li 、 Na 、 K または H である部分的にフッ素化された界面活性剤は、フッ素化された単量体の重合に有用である。高い分子量がテトラフルオロエチレンの単独重合において達成できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式 $R_f-(CH_2)_m-R'$, $-COOY$ を有し、ここに m が1～3であり、 R_f が炭素原子3～8個を含むパーフルオロアルキルまたはパーフルオロアルコキシであり、 R' が炭素原子1～4個を含む直鎖状もしくは分枝鎖状のパーフルオロアルキレンであり、 Y が M または R であり、 M が NH_4 、 Li 、 Na 、 K または H であり、そして R が炭素原子1～8個を含む直鎖状、分枝鎖状もしくは環式のアルキルである化合物。

【請求項2】 式 $R_f-(CH_2)_x-CHI-(CH_2)_y-R'$, $-COOR$ を有し、ここに x 及び y が独立して0または1であり、 R_f が炭素原子3～8個を含むパーフルオロアルキルまたはパーフルオロアルコキシであり、 R' が炭素原子1～4個を含む直鎖状もしくは分枝鎖状のパーフルオロアルキレンであり、そして R が炭素原子1～8個を含む直鎖状、分枝鎖状もしくは環式のアルキルである化合物。

【請求項3】 式 R_f-CH_2-R' , $-A$ を有し、ここに R_f が炭素原子3～8個を含むパーフルオロアルキルまたはパーフルオロアルコキシであり、 R' が炭素原子1～4個を含む直鎖状もしくは分枝鎖状のパーフルオロアルキレンであり、そして A が CF_2I または CH_2OH である化合物。

【請求項4】 少なくとも1つのフッ素化された単量体を開始剤及び分散剤を含む水性媒質中で重合してフッ素重合体の粒子の水性分散体を得る方法であって、ここに該分散剤が式 $R_f-(CH_2)_m-R'$, $-COOM$ を有し、ここに m が1～3であり、 R_f が炭素原子3～8個を含むパーフルオロアルキルまたはパーフルオロアルコキシであり、 R' が炭素原子1～4個を含む直鎖状もしくは分枝鎖状のパーフルオロアルキレンであり、そして M が NH_4 、 Li 、 Na 、 K または H である化合物である方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本出願は1996年7月26日付けの米国特許出願第60/022,817号の利益を主張する出願である。

【0002】

【発明の分野】 本発明は、フッ素化単量体の重合方法において界面活性剤として有用なフッ素化された化合物の分野におけるものである。

【0003】

【発明の背景】 過フッ素化単量体の水性分散重合に対する工業規格は、パーフルオロアルカノエート分散剤、及び殊に平均8個の炭素原子を含むものの使用であった。通常しばしばC-8と称せられるアンモニウムパーフルオオクタノエートであるこの分散剤は、テトラフルオロエチレン(TFE)それ自体、または他の単量体との重合を記載する多数の出版物中に開示されている。

【0004】 過フッ素化されていないフッ素化された界

面活性剤は、TFEそれ自体、または他の共重合可能なフッ素化されたエチレン性不飽和共単量体との組み合わせとの水性分散重合における分散剤として使用されている。例えば、米国特許第4,380,618号にTFE重合における一般式 $F(CF_2)_n-CH_2-CH_2-SO_3M$ を有するある種のパーフルオロアルキルエタンスルホン酸及びその塩の使用が開示されている。この特許の実施例4及び5において製造されるTFE単独重合体は、それぞれ2.215及び2.218の標準比重(SSG)値を示した。SSGは、分子量の減少により増大するパラメーターであって、分子量の間接的指標である。米国特許第4,380,618号のSSG値は、界面活性剤中の水素に起因する連鎖移動のために、極めて高い分子量を生成させるものではない。

【0005】

【発明の要約】 本発明は、フッ素化単量体の重合に有用であって水素の存在にもかかわらず、テトラフルオロエチレンの単独重合に用いる場合に高分子量を達成させる部分的にフッ素化された界面活性剤を提供する。

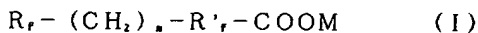
【0006】 特に、本発明は、式 $R_f-(CH_2)_m-R'$, $-COOY$ を有し、ここに m が1～3であり、 R_f が炭素原子3～8個を含むパーフルオロアルキルまたはパーフルオロアルコキシであり、 R' が炭素原子1～4個を含む直鎖状もしくは分枝鎖状のパーフルオロアルキレンであり、 Y が M または R であり、 M が NH_4 、 Li 、 Na 、 K または H であり、そして R が炭素原子1～8個を含む直鎖状、分枝鎖状もしくは環式のアルキルである化合物を提供する。更に本発明は、上記化合物の製造における中間体として有用である追加の化合物を提供する。

【0007】 更に本発明の具体例において、本発明の部分的にフッ素化された界面活性剤を用いるフッ素化単量体の重合方法が提供される。

【0008】

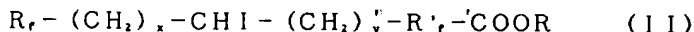
【詳細な説明】 含水素界面活性剤の新規な属がフッ素化単量体の重合に使用し得ることが見いだされた。驚くべきことに、水素の存在にもかかわらず、重合中の連鎖移動は、下の実施例に示されるように極めて低い。

【0009】 本発明の界面活性剤は、一般式



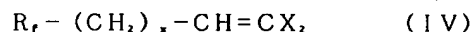
式中、 m は1～3であり、 R_f は炭素原子3～8個を含むパーフルオロアルキルまたはパーフルオロアルコキシ、好ましくはパーフルオロアルキルであり、 R' は炭素原子1～4個を含む直鎖状もしくは分枝鎖状のパーフルオロアルキレンであり、そして M は NH_4 、 Li 、 Na 、 K または H である、を有する。 R_f は例えば $-(CF_2)_n$ で末端化される分枝鎖状のものであり得る。好ましくは、 m は1～2であり、 R_f は炭素原子4～6個を有する直鎖状のパーフルオロアルキルであり、 R' は炭素原子1～2個を有する直鎖状のパーフルオロアルキレンであり、そして M は NH_4 または H である。フッ素

化単量体の重合における使用に対し、 $M = NH_4$ が特に好ましい。



式中、 x 及び y は独立して 0 または 1 であり、 R_1 及び R'_1 は上記のものであり、そして R は炭素原子 1～8 個を含む直鎖状、分枝鎖状もしくは環式のアシルである、を有する含ヨウ素中間体エステルを還元し、式 $R_1 - (CH_2)_x - R'_1 - COOR$ (I I I) を有するエステルを生成させ、続いて酸加水分解により酸 ($M = H$) を生成させ、そして塩基と反応させて塩 ($M = Li, Na, K, NH_4$) を生成させることにより製造し得る。含ヨウ素エステル (I I) は本発明のものである。好ましくは、 $m = 2$ を得るためには $x + y = 1$ である。(I I I) を生成させるための含ヨウ素中間体 (I I) の還元は、例えば接触水添または水素化トリブチルスズとの反応により行い得る。

【0011】含ヨウ素中間体 (I I) は、式



式中、 X は H または F であり、そして R_1 及び x は上記のものである、を有するフルオロアルキルまたはフルオロアルコキシエチレンを一般式



式中、 R'_1 及び R は上記のものである、を有するヨウ素化されたエステルと反応させることにより製造し得る。置換されたエチレン (I V) をヨウ素化されたエステル (V) と反応させて含ヨウ素エステル (I I) を生成させる方法は、銅の存在下にて昇温下で行なうことができ、そして生成物である含ヨウ素エステル (I I) は標準的方法により単離し得る。

【0012】ヨウ素化されたエステル (V) は、一塩化ヨウ素、クロロスルホン酸またはフルオロスルホン酸及び所望の R'_1 を生成させるために選択される過フッ素化オレフィンの反応に続いてのアルコール希釈により製造し得る。

【0013】エステル (I I) 及び (I I I) は本発明のものである。好ましくは、 $x + y$ は 0 または 1 であり、 R_1 は炭素原子 4～6 個を有する直鎖状のパーフルオロアルキルであり、 R'_1 は炭素原子 1～2 個を有する直鎖状のパーフルオロアルキレンであり、そして R はメチルまたはエチルである。

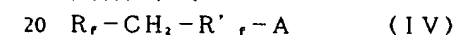
【0014】ヨウ素化されたエステル (V) を置換されたエチレン (I V) と反応させてヨウ素化されたエステル (I I) を生成させ、続いて還元してエステル (I I I) を生成させ、続いて酸加水分解して $M = H$ である化合物 (I) を生成させる方法は、本発明のものである。更に塩基と反応させて M が NH_4 、 Li 、 Na または K である (I) を得る方法は、加えて本発明のものである。

【0015】 $m = 1$ である場合、界面活性剤 (I) は、ヨウ化パーフルオロアルキルまたはパーフルオロアルコ

* 【0010】界面活性剤 (I) は、一般式



キシ R_1 、 I をフッ化ビニリデンと反応させ、それぞれ 1 対 1 及び 1 対 2 ヨウ素付加生成物、 $R_1 - CH_2CF_2I$ 及び $R_1 - CH_2CF_2 - CH_2CF_2I$ を生成させることにより製造し得る。1 対 1 付加生成物は $LiCl$ と反応させ、末端ビニル $-CH=CF_2$ を生成させ、続いてラジカル開始剤の存在下でメタノールと反応させて $R_1 - CH_2CF_2 - CH_2OH$ を生成させ、続いて酸化して $-CH_2OH$ を $-COOH$ に転化させる。また 1 対 2 付加生成物は $LiCl$ と反応させて末端ビニル化合物を生成させ、続いて酸化してビニルを $-COOH$ に転化させる。また、1 対 1 ヨウ素化付加生成物は、適当なパーフルオロオレフィンで処理し、 $-COOH$ に酸化されるヨウ素化された付加生成物を生成させ得る。これらの手順において、酸を塩基と反応させ、 NH_4 、 Li 、 Na または K 塩を生成させ得る。これらの工程により得られる化合物は、式



式中、 R_1 は炭素原子 3～8 個を含むパーフルオロアルキルまたはパーフルオロアルコキシであり、 R'_1 は炭素原子 1～4 個を含む直鎖状もしくは分枝鎖状のパーフルオロアルキレンであり、 A は CF_2I 、 CH_2OH 、 $COOM$ または $COOR$ であり、 M は NH_4 、 Li 、 Na 、 K または H であり、そして R は炭素原子 1～8 個を含む直鎖状、分枝鎖状もしくは環式のアシルである、を有する。かかる化合物は本発明のものである。好ましくは、 R_1 は炭素原子 4～6 個を有する直鎖状のパーフルオロアルキルであり、 R'_1 は炭素原子 1～2 個を有する直鎖状のパーフルオロアルキレンであり、 M は NH_4 、または H であり、そして R はメチルまたはエチルである。

【0016】 $R_1 - CH_2CF_2I$ をアルカリ金属塩例えば $LiCl$ と反応させて末端ビニル $R_1 - CH=CF_2$ を生成させ、続いてラジカル開始剤の存在下でアルコール例えばメタノールと反応させて $R'_1 = CF_2$ 及び $A = CH_2OH$ を有する (V I) を生成させ、続いて酸化させて $A = COOH$ を有する (V I) を生成させる方法は、本発明のものである。更に塩基と反応させて $A = COOM$ を有し、ここに M が NH_4 、 Li 、 Na または K である (V I) を生成させる方法は、加えて本発明のものである。

【0017】本発明の水性分散重合は、フッ素化単量体の重合に対する分散剤として $R_1 - (CH_2)_x - R'_1 - COOM$ (I) を用いる以外は、通常のものである。有機液体、例えば 1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタンを水性媒質中に存在させ得るが、溶媒なしの水性分散重合が好ましい。開始剤は水溶性であり、そして一般に存在する水の重量をベースとして 2

～500ppmの量で用いる。例には過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過マンガン酸カリウム及び過酸化ニコハク酸が含まれる。重合は重合反応器に水、界面活性剤、単量体及び随時連鎖移動剤を充填し、反応器の内容物を攪拌し、そして反応器を所望の重合温度、例えば50～110℃に加熱し、次に開始剤を所望の割合で加え、重合を開始し、続けさせる。消費する単量体を補充するために、追加の単量体を反応器に加え得る。

【0018】本発明の方法において重合し得るフッ素化された単量体、即ち少なくともフッ素35重量%を含む単量体には、炭素原子2～10個を有するフルオロオレフィン、フッ素化されたジオキソール、及び式 $CY_2=CYOR$ または $CY_2=CYOR'OR$ のフッ素ビニルエーテルが含まれ、ここにYはHまたはFであり、そして-R及び-R'は独立して炭素原子1～8個を含む完全にフッ素化されるか、または部分的にフッ素化されたアルキル及びアルキレン基である。

【0019】好適な-R基は炭素原子1～4個を含み、そして好ましくは過フッ素化されている。好適な-R'-基は炭素原子2～4個を含み、そして好ましくは過フッ素化されている。好適なフルオロオレフィンには炭素原子2～6個を含み、そしてTFE、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロイソブチレン及びパーフルオロブチルエチレンを含む。好適な環式のフッ素化された単量体は、パーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール(PDD)及びパーフルオロ-2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソラン(PMD)を含む。好適なフッ素重合体は、テトラフルオロエチレン(TFE)重合体の群を含む。好適なTFE重合体は、パーフルオロ重合体、殊にTFE単独重合体並びにTFE及び炭素原子3～8個を有する1つまたはそれ以上のパーフルオロオレフィン、特にHFP、及び炭素原子1～5個、特に炭素原子1～3個を含むアルキル基を有するパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)の共重合体を含む。

【0020】本発明の方法により製造されるフッ素重合体は、ガラス状、可塑性またはエラストマー性であり得る。これらのものは非晶性または部分的に結晶性で、溶融加工または非溶融加工し得る。

【0021】テトラフルオロエチレン(TFE)を本発明の方法により重合する場合、圧力は代表的には0.3～7MPaの範囲であり、そしてTFEは通常圧力を目的値に保持するための割合で反応器中に圧入する。TFEのみが用いる単量体であることができ、その場合に生成するポリテトラフルオロエチレン(PTFE)は単独重合体となる。また、TFE以外の共重合可能な過フッ素化された共単量体の量をTFEと共重合させるために反応器に加え、ここに生じるTFE重合体は焼結する際

に少なくとも改善されたフィルム生成特性を与えられるが、まだ重合体のPTFE特性(改質PTFE)を残した共単量体0.5モル%以下で改質される。PTFEは一般に非溶融加工のものであり、即ちこのものは380℃で $1 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を超える溶融粘度を有する。この範囲の溶融粘度は、米国特許第3,819,594号における引っ張りクリープ法により380℃で測定される。連鎖移動剤例えばエタンまたはメタノールは、例えば372℃で測定する際に $10 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 1 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の低い溶融粘度のPTFEを提供するために、重合反応中に存在させ得る。共単量体は、存在すれば好ましくはアルキル基が炭素原子1～8個、好ましくは炭素原子2または3個を含むパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)、パーハロオレフィン例えばクロロトリフルオロエチレン、パーフルオロオレフィン例えばヘキサフルオロプロピレン、またはパーフルオロアルキルオレフィン例えばパーフルオロブチルエチレンである。1つより多い改質化共単量体を使用し得る。水性分散体中に所望の重合体固体濃度例えば水及び重合体固体の一緒にした重量をベースとして20～60%を達成させるように重合を行い、そしてTFEの供給を停止し、そして反応器を排気して未反応の単量体を除去することにより重合を停止し、その際に随時ある時はTFE供給の停止後及び排気前まで反応を続けさせる。

【0022】本発明の重合法を溶融加工可能なTFE共重合体を製造するために用いる場合、加える共単量体の量は溶融加工を可能にするために十分な共単量体をTFE共重合体中に配合するために有効であり、その量はTFEに対する共単量体の反応性及び共重合体に対して溶融加工性を与えるに必要な配合の量に依存し、これはまた用いる特定の共単量体に依存する。一般に、TFE共重合体中に配合する共単量体の量は、共単量体に依存して少なくとも0.5モル%であり、そして15モル%程度及びそれ以上であり得る。溶融加工性の達成目標は1つまたはそれ以上の溶融工程技術例えば押出、射出成型、圧縮成型などにより処理することができる共重合体により説明しうる。代表的には、TFE共重合体は $10^2 \sim 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲の溶融粘度を有する。溶融粘度は、米国特許第4,360,618号に開示されるように改良されたASTM法D-1238により測定される。用いる共重合可能な共単量体の量を通常重合反応の開始前に反応器に加えるが、必要に応じて反応中に加えることもできる。本分野に精通せる者は、溶融加工可能なTFE共重合体を得るために種々の共単量体をTFEと共に用いることができ、そしてこの種々のものを本発明の方法に使用し得ることを認識するであろう。共重合可能な過フッ素化された単量体の例には、パーフルオロオレフィン例えばHFP、またはアルキル基が炭素原子1～8個、好ましくは炭素原子2もしくは3個を含むパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)(PAVE)が

含まれる。1つより多い共単量体を例えばTFEとHF P及びPAVEとの共重合体であり得るTFE共重合体中に配合し得る。

【0023】重合の開始時に反応器に加えられる分散剤の全量の代わりに、分散剤の一部を重合反応中に加えることができる。

【0024】TFE重合体粒子の好ましい原料の分散体粒径(RDPS)は50~350nmである。用いる本発明の分散剤(1)の量は、重合体粒子の分散体を得るのに有効なもの、及び好ましくは上記の範囲内の好適な粒径である。

【0025】本発明の分散重合法により製造される重合体粒子は、いずれかの通常の方法例えば随時電解質及び/または低い表面張力を有する水に混和しない溶媒の添加により補われる激しい攪拌、または凍結-溶融に続いての液体からの重合体固体の分離及び乾燥により水性の原料分散体から分離し得る。また、原料分散体は、種々の用途例えば金属被覆、ガラス布被覆、含浸などに用いるために安定化させるか、または濃縮し、そして安定化させる。

【0026】

【実施例】下記の重合実施例に用いる本発明の界面活性剤を特定するために略語を用いる。この略語を表1に要約する。

【0027】

【表1】

表1. 略語の要約

略語	式
H2-C9	$C_6F_{13}-CH_2-CF_2-COONH_4$
H4-C8	$C_4F_9-CH_2CH_2-CF_2-COONH_4$
H4-C8CF ₃	$C_4F_9-CH_2CH_2-CF(CF_3)-COONH_4$
H6-C9K	$C_4F_9-CH_2CH_2CH_2-CF_2-COOK$

【0028】水性分散体の固体含有量は重量により測定した。

【0029】重合したままの重合体粒子の粒径(原料分散体粒径、RDPS)は、光子相関分光法により測定した。

【0030】凝集及び乾燥したPTFE分散体の標準比重(SSG)は、ASTM D-4895により測定した。SSGは分子量の間接的尺度であり、分子量の増大と共にSSGは減少する。

【0031】実施例1

ICF₂CF₂OSO₂Fの製造

11入りの圧力反応器に一塩化ヨウ素(162.5g、1.0モル)及びフルオロスルホン酸(110g、1.1モル)の混合物を充填した。反応器を冷却し、そしてTFE(120g、1.2モル)を加えた。TFEの添加が完了した後、反応混合物を100℃で10時間加熱した。次に冷却した混合物を攪拌しながら大量の氷中に

徐々に注いだ。低い層を分離し、希釈水で洗浄し、そしてMgSO₄上で乾燥した。蒸留により上記式のフルオロ硫酸2-ヨード-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルを沸点87~88℃を有する透明な液体(215g、収率66%)として分離した。

【0032】実施例2

ICF₂CF₂OSO₂Clの製造

11入りの圧力反応器に一塩化ヨウ素(390g、2.4モル)及びクロロスルホン酸(490g、4.206モル)の混合物を充填した。反応器を冷却し、そしてTFE300g(3.0モル)を加えるまで0~10℃で保持した。TFEの添加が完了した後、反応混合物を0~10℃で6時間、次に25℃で2時間及び次に50℃で2時間保持した。次に反応混合物を攪拌しながら大量の氷中に徐々に注ぎ、そして実施例1に記載のように処理した。この方法により上記式のクロロ硫酸2-ヨード-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル610g(収率74%)が50mmHgで沸点62~64℃を有する透明な液体として得られた。実施例3

20 ICF₂CO₂Etの製造

(a) クロロ硫酸2-ヨード-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルから: 500ml入りのフラスコにフッ化ナトリウム(18.9g、0.45モル)及び無水エタノール(200ml)を充填し、そして氷-水浴中で冷却した。クロロ硫酸2-ヨード-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル(103g、0.3モル)を徐々に加えた。反応は発熱的であり、そして反応温度を20~30℃で制御した。添加後、反応混合物を室温で10時間攪拌し、次に冷水中に注いだ。有機層を分離し、飽和NaCl溶液で洗浄し、そしてMgSO₄上で乾燥した。真空での溶媒の蒸発に続いての蒸留により30mmHgで沸点57~58℃を有するヨードジフルオロ酢酸エチル生成物(68.1g、収率91%、上記式)が得られた。

【0033】(b) フルオロ硫酸2-ヨード-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルから: またヨードジフルオロ酢酸エチル(53.4g、収率74%)を(a)に記載の方法によりフルオロ硫酸2-ヨード-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル(140.4g、0.4モル)、フッ化カリウム(23.2g、0.4モル)及びエタノール(150ml)から製造した。

【0034】実施例4

CF₃-CFI-CF₂OSO₂F

1.31入りのステンレス製の震盪管に一塩化ヨウ素(130g、0.80モル)及びフルオロスルホン酸(88g、0.88モル)の混合物を充填した。管を封鎖し、冷却し、次にヘキサフルオロプロピレン(144g、0.96モル)を管中に移した。反応混合物を25℃で2時間、50℃で2時間及び80℃で4時間保持した。震盪管から取り出した生成物を氷水中に注ぎ、底部

有機層を分離し、水で洗浄し、そして蒸留してフルオロ硫酸2-ヨード-ヘキサフルオロプロピル120g(上記式、収率40%)を50mmHgで沸点47°Cを有する透明な液体として得た。

【0035】実施例5

$C_4F_9-CH_1CH_2-CF_2-COOC_2H_5$ の製造
400ml入りのステンレス製の震盪管にパーフルオロブチルエチレン($C_4F_9-CH=CH_2$; 86.6g、0.352モル)、ヨードジフルオロ酢酸エチル($I-CF_2-COOC_2H_5$; 87.5g、0.35モル)及び銅粉末(樹枝状、3ミクロン、2.78g、0.044モル)を充填した。管を封鎖し、そして攪拌下で140°Cで8時間加熱した。冷却した後、管を開け、そして内容物を濾過し、全ての金属残渣を除去した。濾液を蒸留し、上記式のエチル4-ヨード-2, 2, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ウンデカフルオロオクタノエートを透明な淡桃色の液体として得た。

【0036】実施例6

$C_4F_9-CH_2CH_2-CF_2-COOC_2H_5$ の製造
実施例5から製造した化合物エチル4-ヨード-2, 2, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ウンデカフルオロオクタノエート(99.2g、0.2モル)を十分に攪拌した水素化トリブチルスズ液(58.5g、0.201モル)中に滴加した。工程中に反応温度は〜30°Cで制御した。添加が完了した後、混合物を50°Cで2時間攪拌した。生成物のエチル2, 2, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ウンデカフルオロオクタノエート(65.0g、収率88%)を蒸留により3mmHgで沸点38〜39°Cを有する透明な無色液体として単離した。

【0037】実施例7

$C_4F_9-CH_2CH_2-CF_2-COONa$ の製造
エチル2, 2, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ウンデカフルオロオクタノエート(46.4g、0.125モル)、水酸化ナトリウム(5.11g、0.128モル)、水(80ml)及びメタノール(80ml)を周囲温度で2時間及び50°Cで2時間攪拌した。冷却後、生成物を抽出するために酢酸エチルを加えた。有機層を食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、次に溶媒を真空中で除去した。高真空中で一晩乾燥した後、ナトリウム2, 2, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ウンデカフルオロオクタノエート44g(収率96%)が融点155〜157°Cを有する白色固体として得られた。

【0038】実施例8

$C_4F_9-CH_2CH_2-CF_2-COOH$ の製造
エチル2, 2, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ウンデカフルオロオクタノエート(3g、8.1モル)を20%水酸化ナトリウム水溶液(20ml)と混合し、そして50°Cで30分間攪拌した。この時点で溶液

はゲル状混合物に転化した。6N水性HClを攪拌しながら徐々に加え、溶液のpH値を約1.0に調整し、次にエーテルを加え、生成物を抽出した。有機層を水で洗浄し、そして高真空中で乾燥し、生成物2, 2, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ウンデカフルオロオクタノ酸2.4g(収率86.5%)を融点47°Cを有する白色固体として生成させた。

【0039】実施例9

$C_4F_9-CH_2CH_2-CF_2-COONH_4$ (H4-C8)の製造
2, 2, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ウンデカフルオロオクタノ酸(30g、0.0877モル)をエーテル(100ml)に溶解し、そして15°Cに冷却した。濃厚な水酸化アンモニウム(28重量%、水性、6.1ml、0.09モル)を溶液中に徐々に加え、その間に反応混合物を周囲温度に加熱し、そして溶媒を真空中で除去した。残渣を高真空中で一晩乾燥し、上記式の生成物であるアンモニウム2, 2, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ウンデカフルオロオクタノエートを融点151〜152°Cを有する白色固体微粉末として生成させた。収率はほとんど定量的であった。

【0040】実施例10

$CF_3-CF_2I-COOC_2H_5$ の製造
500ml入りのフラスコにフッ化カリウム(17.5g、0.31モル)及び無水エタノール(110ml)を充填し、そして氷-水浴中で冷却した。フルオロ硫酸2-ヨード-ヘキサフルオロプロピル(112.8g、0.3モル)を徐々に加えた。反応は発熱的であり、そして反応温度を20〜25°Cで制御した。添加が完了した後、反応混合物を70°Cで4時間加熱し、次に冷水中に注いだ。底部有機層を分離し、飽和NaCl水溶液で洗浄し、そしてMgSO₄上で乾燥した。真空中での溶媒の蒸発に続いての蒸留により50mmHgで沸点60〜65°Cを有する上記式の2-ヨードテトラフルオロプロピオン酸エチル生成物50g(収率56%)が得られた。

【0041】実施例11

$C_4F_9-CH_1CH_2-CF(CF_3)-COOC_2H_5$ の製造
400ml入りのステンレス製の震盪管にパーフルオロブチルエチレン($C_4F_9-CH=CH_2$; 70g、0.284モル)、フルオロ硫酸2-ヨード-ヘキサフルオロプロピル($CF_3-CF_2I-CF_2OSO_2F$; 84g、0.28モル)及び銅粉末(樹枝状、3ミクロン、1.90g、0.03モル)を充填した。管を封鎖し、そして攪拌下で155°Cで6時間加熱した。冷却した後、管を開け、そして内容物を濾過し、全ての金属残渣を除去した。濾液を蒸留し、上記式のエチル4-ヨード-2-トリフルオロメチル-2, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-デカフルオロオクタノエート生成物を

2 mmHgで62~65℃の沸点を有する透明な淡桃色の液体として得た。

【0042】実施例12

$C_6F_{13}-CH_2CH_2-CF(CF_3)-COOC_2H_5$ の製造

実施例11におけると同様にして製造したエチル4-ヨード-2-トリフルオロメチル-2,5,5,6,6,7,7,8,8,8-デカフルオロオクタノエート(25.7g、0.047モル)を十分に攪拌した水素化トリブチルスズ液(13.7g、0.047モル)中に滴加した。この工程中に反応温度を~30℃で制御した。添加が完了した後、混合物を50℃で2時間攪拌した。蒸留により上記式の生成物エチル2-トリフルオロメチル-2,5,5,6,6,7,7,8,8,8-デカフルオロオクタノエート16.4g(収率83%)が4 mmHgで沸点42~45℃を有する透明な無色液体として単離された。

【0043】実施例13

$C_6F_{13}-CH_2CH_2-CF(CF_3)-COONa$ の製造

エチル2-トリフルオロメチル-2,5,5,6,6,7,7,8,8,8-デカフルオロオクタノエート(14.8g、0.035モル)、水酸化ナトリウム(16.4g、0.041モル)、水(25ml)及びメタノール(25ml)の混合物を周囲温度で2時間及び60℃で2時間攪拌した。冷却した後、酢酸エチルを加え、生成物を抽出した。有機層を分離し、食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、次に溶媒を真空中で除去した。高真空下で一夜乾燥した後、上記式の2-トリフルオロメチル-2,5,5,6,6,7,7,8,8,8-デカフルオロオクタノ酸ナトリウム塩を白色から淡褐色の低融点固体として殆ど定量的収率で得た。

【0044】実施例14

$C_6F_{13}-CH_2CH_2-CF(CF_3)-COOH$ の製造
2-トリフルオロメチル-2,5,5,6,6,7,7,8,8,8-デカフルオロオクタノ酸ナトリウムを激しく攪拌しながら水に溶解し、6N水性塩酸を徐々に加えて溶液のpH値を約1.0に調整し、次にエーテルを加えて生成物を抽出した。有機層を分離し、水で洗浄し、そして硫酸マグネシウム上で乾燥した。真空中での溶媒の除去後、残渣を高真空下で乾燥し、上記式の2-トリフルオロメチル-2,5,5,6,6,7,7,8,8,8-デカフルオロオクタノ酸を45~46℃の融点を有する白色固体として定量的収率で得た。

【0045】実施例15

$C_6F_{13}-CH_2CH_2-CF(CF_3)-COONH_4$ ($H_4-C_8CF_3$)の製造

2-トリフルオロメチル-2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,8-ウンデカフルオロオクタノ酸(11g、0.028モル)を無水エーテル(30ml)に

溶解し、そして15℃に冷却した。濃厚な水酸化アンモニウム(28重量%、水性、2.0ml、0.029モル)をエーテル溶液中に徐々に加え、その間に反応温度を≤20℃で制御した。添加が完了した後、反応混合物を周囲温度に加熱し、そして溶媒を真空中で除去した。残渣を高真空下で一夜乾燥し、生成物2-トリフルオロメチル-2,5,5,6,6,7,7,8,8,8-デカフルオロオクタノ酸アンモニウム10.4g(収率91%)を融点191~192℃を有する白色固体微粉末として得た。

【0046】実施例16

$C_6F_{13}-CH=CH_2-CF_2-COOC_2H_5$ の製造
400ml入りのステンレス製震盪管にパーフルオロヘキシル-エチレン($C_6F_{13}-CH=CH_2$ 、103.8g、0.3モル)、ヨードフルオロ酢酸エチル(75g、0.3モル)及び銅粉末(樹枝状、3ミクロン、2.4g、0.0378モル)を充填した。管を封鎖し、そして攪拌下で170℃で8時間加熱した。冷却した後、管を開け、そして内容物を濾過し、全ての金属残渣を除去した。濾液を蒸留し、生成物エチル4-ヨード-2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-ペンタデカフルオロデカノエートを0.3 mmHgで80℃の沸点を有する透明な淡桃色の液体として得た。

【0047】実施例17

$C_6F_{13}-CH_2CH_2-CF_2-COOC_2H_5$ の製造
実施例16からの化合物エチル4-ヨード-2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-ペンタデカフルオロデカノエート(107.3g、0.18モル)を十分に攪拌した水素化トリブチルスズ液(53g、0.182モル)中に滴加した。工程中は反応温度を~30℃で制御した。添加が完了した後、混合物を50℃で2時間攪拌した。蒸留により生成物エチル2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-ペンタデカフルオロデカノエート78g(収率92%)を1.0 mmHgで沸点53℃を有する透明な無色液体として単離した。

【0048】実施例18

$C_6F_{13}-CH_2CH_2-CF_2-COOH$ の製造
エチル2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-ペンタデカフルオロデカノエート(72g、0.153モル)を20%水酸化ナトリウム水溶液(250ml)と混合し、そして50℃で1時間攪拌した。この時点で、溶液はゲル状の混合物であった。6N水性HClを攪拌しながら徐々に加え、溶液のpH値を約1.0に調整し、次にエーテルを加えて生成物を抽出した。有機層を分離し、水で洗浄し、そして硫酸マグネシウム上で乾燥した。真空中で溶媒の除去後、残渣を高真空下で乾燥し、生成物2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-ペン

タデカフルオロデカン酸65.5g(収率96.7%)を融点53~54℃を有する白色固体として得た。

【0049】実施例19

$C_6F_{13}-CH_2CH_2-CF_2-COONH_4$ の製造
2, 2, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ペンタデカフルオロデカン酸(63.5g, 0.1437モル)をエーテル(175ml)に溶解し、そして溶液を15℃に冷却した。濃厚な水酸化アンモニウム(28重量%、水性、10ml, 0.15モル)をエーテル溶液中に徐々に加え、その間に反応温度を $\leq 20^\circ C$ で制御した。添加が完了した後、反応混合物を周囲温度に加熱し、そして溶媒を真空中で除去した。残渣を高真空中で一晩乾燥し、生成物アンモニウム2, 2, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ペンタデカフルオロデカノエート58.6g(収率89%)を融点158℃を有する白色固体微粉末として生成させた。

【0050】実施例20

$C_6F_9-CH_2CH=CH_2$ の製造
ヨウ化パーフルオロブチル(103.8g, 0.3モル)、銅粉末(50g, 0.79モル)及びジメチルスルホキシド(150ml)の混合物を110~120℃で2時間攪拌し、次に室温に冷却した。臭化アリル(36.3g, 0.3モル)を滴加し、次に混合物を室温で2時間及び50℃で1時間攪拌した。反応混合物を真空中で蒸留し、そして粗製生成物を冷却トラップ(-78℃)中に捕集した。再蒸留により沸点79~80℃を有する上記式の所望の4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ノナフルオロ-1-ヘプテン55.2g(収率70%)を生成させた。

【0051】実施例21

$C_6F_9-CH_2-CHICH_2-CF_2-COOC_2H_5$ の製造
ヨードジフルオロ酢酸エチル(130g, 0.52モル)、4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ノナフルオロ-1-ヘプテン(130g, 0.5モル)及び銅粉末(3.2g, 0.05モル)の混合物を攪拌しながら70℃で4時間加熱した。室温に冷却した後、反応混合物を濾過し、全ての金属を除去した。濾液を減圧下で蒸留し、上記式のエチル4-ヨード-2, 2, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-ウンデカフルオロノナノエート225g(収率88%)を0.3mmHgで83~85℃の沸点を有する透明な無色液体として生成させた。

【0052】実施例22

$C_6F_9-CH_2-CH_2CH_2CH_2-CF_2-COOC_2H_5$ の製造

エチル2, 2, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-ウンデカフルオロノナノエート(17.3g, 収率90%)を実施例6の工程に従ってエチル4-ヨード-2,

2, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-ウンデカフルオロノナノエート(25.5g, 50ミリモル)、水素化トリブチルスズ(16.0g, 55ミリモル)及び無水エーテル(100ml)から製造した。沸点は0.7mmHgで53~55℃であった。

【0053】実施例23

$C_6F_9-CH_2CH_2CH_2-CF_2-COONa$ の製造
ナトリウム2, 2, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-ウンデカフルオロノナノエート(60g, 収率99%, 上記式)を実施例7の工程に従ってエチル2, 2, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-ウンデカフルオロノナノエート(61.5g, 0.16モル)、水酸化ナトリウム(6.5g, 0.163モル)、水(100ml)及びメタノール(100ml)から製造した。

【0054】実施例24

$C_6F_9-CH_2CH_2CH_2-CF_2-COOK$ の製造
カリウム2, 2, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-ウンデカフルオロノナノエート(69.2g, 収率98%, 上記式, H6-C9K)を実施例7の工程に従ってエチル2, 2, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-ウンデカフルオロノナノエート(69.1g, 0.18モル)、水酸化カリウム(10.5g, 0.188モル)、水(150ml)及びメタノール(150ml)から製造した。

【0055】実施例25

H6-C9Kを用いるTFE重合

400ml入りのステンレス製震盪管に脱イオン化水(250ml)、カリウム2, 2, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-ウンデカフルオロノナノエート(2g, 実施例24)及び過硫酸アンモニウム(APS, 水5ml中0.4g)を充填した。管を封鎖し、冷却し、排気し、次にTFE(45g)を管中に移した。管を攪拌しながら70℃で4時間加熱した。処理及び乾燥(150mmHg, 100℃, 24時間)後、白色の重合体43.5gが得られた。この重合体はDSC(差動走査熱量計)により測定した際に332.2℃(第二熱曲線)で T_g を示した。

【0056】実施例26

H4-C8を用いるTFE/PMVE重合

400ml入りのステンレス製震盪管に脱イオン化水(260ml)、アンモニウム2, 2, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ウンデカフルオロオクタノエート(H4-C8, 1.5g)、リン酸水素二ナトリウム(0.5g)及びAPS(0.2g)を充填した。管を封鎖し、次にTFE(45g)及びパーフルオロ(メチルビニルエーテル)(PMVE, 36g)を管中に移した。管を攪拌しながら70℃で4時間加熱した。震盪管から取り出した重合体乳化液を希硝酸で凝集させ、沈殿した重合体を濾過により捕集し、そして温水(70℃)で数回洗浄した。真空乾燥器中(100mmHg)

にて100℃で24時間乾燥した後、白色の重合体70gが得られた。この重合体はDSC測定により-20℃でガラス転移温度を示した。結晶融点は得られなかった。

【0057】実施例27

H4-C8を用いるTFE重合

400ml入りのステンレス製震盪管に蒸留水(280ml)、H4-C8(1.5g)及びAPS(水5ml中0.4g)を充填した。管を封鎖し、冷却し、排気し、次にTFE(45g)を管中に移した。管を攪拌しながら70℃で4時間加熱した。処理及び乾燥(150mmHg, 100℃, 24時間)後、白色の重合体固体42.5gが得られた。この重合体はDSCにより測定した際に332.4℃(第二熱曲線)でT_gを示した。

【0058】実施例28

H4-C8CF₃を用いるTFE/HFP共重合

機械的攪拌機を有する4l入りの横型オートクレーブに窒素を吹き込み、そして蒸留水2l及びC₄F₉-CH₂CH₂CF(CF₃)CO₂NH₄(H4-C8CF₃)

4.25gを充填した。反応器を閉鎖し、内容物を103℃に加熱し、そして90rpmで攪拌した。反応器に70重量%ヘキサフルオロプロピレン(HFP)及び30重量%TFEの混合物を吹き込み、次にこのガス混合物を用いて4.5MPaに加圧した。APS 4gを蒸留水1lに溶解することにより調製した溶液を、6ml/分の速度で12分間注入した。次に過硫酸カリウム(KPS)7gを蒸留水1lに溶解することにより調製した溶液を1ml/分の速度で注入し、そして反応器中の圧力をTFEの添加により4.5MPaで保持した。全体で840gのTFEを101分間にわたって加えた。開始剤及びTFE流を止め、反応器を冷却し、そして大気圧に排気した。反応器の内容物は表面に約2インチの凝集体を有するラテックスとして放出された。この混合物をドライアイス中で凍結し、溶解し、そして濾過した。固体の重合体を蒸留水約2lと共に80℃で攪拌し、濾過し、そして真空乾燥器中で約120℃で窒素の流れのもとで一晩乾燥した。単離された重合体の量は羽毛状の白色粉末として974.9gであった。溶融物の320℃での¹⁹F NMR分析により、重合体が9.98重量%のHFPを含むことが測定された。重合体を0.532g/分で15kgの重りを有する372℃のメルトインデックス装置中で押し出した。

【0059】実施例29

H4-C8を用いるTFE/HFP共重合

H4-C8CF₃の代わりにC₄F₉CH₂CH₂CF₃CO₂NH₄界面活性剤(H4-C8)3.73gを用い、そしてTFE 840gの添加に対する時間が126分である以外は、本質的に実施例28の方法に従った。羽毛状の白色粉末として単離された重合体の量は966.3gであった。溶融物の320℃での¹⁹F NMR分析によ

り、重合体が10.13重量%のHFPを含むことが測定された。重合体は20.4J/gの溶融熱で269.3℃の融点を有し、そして1.19g/分で15kgの重りを有する372℃のメルトインデックス装置中で押し出した。

【0060】実施例30

H4-C8を用いるTFE/HFP共重合

H4-C8 4.8gを用いる以外、本質的に実施例29の方法に従った。全体で846.2gのTFEを105分間にわたって加えた。反応器の内容物は表面に1インチより小さい凝集体を有するラテックスとして放出され、そして重合体1020.4gを羽毛状の白色粉末として単離した。重合体は10.65重量%のHFPを含み、18.0J/gの溶融熱で264.3℃の融点を有し、そして0.55g/分で15kgの重りを有する372℃のメルトインデックス装置中で押し出した。

【0061】実施例31及び対照例A

呼称容量1ガロン(3.8l)を有し、そして4枚羽の攪拌機を備えた横型の円筒状のステンレス製オートクレーブに、脱イオン化水1800ml、パラフィンワックス40g、及び表2に示される選ばれた量の界面活性剤を充填した。反応器は、100rpmで攪拌しながら、400psig(2.86MPa)及び75℃で試験加圧された。次に反応器を65℃に冷却し、排気し、そしてTFEを3回吹き込んだ。反応器を80℃及び110rpmの操作条件にした後、特記せぬ限り、このものをTFEで400psigに加圧し、そして脱イオン化水100ml中の過酸化ニコハク酸(DSP)0.8gの新たに調製した水溶液を50ml/分の速度で反応器中にポンプ導入し、重合を開始させた。10psig(0.04MPa)の圧力降下により示されるように、重合が開始した後、追加のTFEを加え、400psigの一定圧力を保持させた。初期充填を含めて1180gのTFEを反応器に加えた後、TFE供給は停止するが、反応器圧力が250psig(1.82MPa)に減少するまで反応を続けた。次に反応器を排気し、室温に冷却し、そしてPTFE原料分散剤を放出した。固体含有量及び原料分散剤粒径(RDPS)を表2に示す。分散剤の一部を脱イオン化水で15重量%固体に希釈し、激しく攪拌して凝集させ、生じた粉末をフィルター上で捕集し、そして150℃で乾燥した。またこの粉末の標準比重(SSG)を表2に示す。H4-C8を用いて製造されるPTFEに対する低いSSG値は、高い分子量を反映し、そして本発明の界面活性剤に対する極めて低いレベルの連鎖移動活性を示す。開始剤の量を2倍にすることにより、対照例においてC-8を用いた場合に得られるものと匹敵するSSGが生じることに注目された。

【0062】

【表2】

表2. 界面活性剤濃度並びに実施例31及び対照例Aに対する結果

実施例	界面活性剤		固体(重量%)	RDPS (nm)	SSG
	タイプ	濃度 (g/L)			
A-1	C-8	1.6	33.0	218	2.1909
A-2	C-8	2.4	35.3	229	2.1955
31-1	H4-C8	0.8	28.9	271	2.1865
31-2	H4-C8	1.6	34.9	249	2.1772
31-3	H4-C8	3.2	31.1	237	2.1761
31-4	H4-C8	4.8	32.9	239	2.1775

【0063】実施例32及び対照例B

H6-C9Kを用いるTFE重合

界面活性剤として $F_3C_4-CH_2CH_2CH_2-CF_2CO$

OK (H6-C9K)を用いる以外、本質的にH4-C

8に対する上記の実験方法と同様の方法に従った。これ

らの重合の結果を表3に示す。実施例31のように、H*

* 6-C9Kを用いた場合に得られるSSG値は、本発明の界面活性剤に対する低いレベルの連鎖移動活性を示す。

【0064】

【表3】

表3. 界面活性剤濃度並びに実施例32及び対照例Bに対する結果

実施例	界面活性剤		固体(重量%)	RDPS (nm)	SSG
	タイプ	濃度 (g/L)			
B-1	C-8	1.6	39.9	241	2.210
B-2	C-8	1.6	31.3	234	2.202
32-1	H6-C9K	0.6	31.1	210	2.199
32-2	H6-C9K	1.2	29.4	208	2.196

【0065】実施例33及び対照例C

4H-C8CF₃を用いるTFE重合界面活性剤として $F_3C_4-CH_2CH_2-CF_2(CF_3)-$ $-COONH_4$ (4H-C8CF₃)を用いる以外、本

質的にH4-C8に対する上記の実験方法と同様の方法

に従った。これらの重合の結果を表4に示す。前記実施※30

※例のように、H4-C8CF₃を用いる場合に得られる低いSSG値は高い分子量を反映し、そして本発明の界面活性剤に対する低いレベルの連鎖移動活性を示す。

【0066】

【表4】

表4. 界面活性剤濃度並びに実施例33及び対照例Cに対する結果

実施例	界面活性剤		固体(重量%)	RDPS (nm)	SSG
	タイプ	濃度 (g/L)			
32-1	C-8	1.6	33.4	258	2.1849
32-2	C-8	1.1	34.6	252	2.1892
C-1	H4-C8CF ₃	0.8	32.0	249	2.1865
C-2	H4-C8CF ₃	1.6	30.5	261	2.1812

【0067】実施例34

 $C_6F_{11}-CH_2-CF_2-COONH_4$ の合成

上記式のH2-C9は次の一連の工程で製造した。

【0068】(i) $C_6F_{11}-CH_2-CF_2-CH_2-CF_2I$ の製造11入りのオートクレーブに $C_6F_{11}I$ 223gを充填

した。-78℃に冷却した後、オートクレーブを排気

し、そして $CF_2=CH_2$ 40gを加えた。混合物を210℃で15時間加熱し、次に蒸留し、残留する $C_6F_{11}I$ 並びに種々の $C_6F_{11}I$ の付加生成物及び $CF_2=CH_2$

を分離し、その際に10mmHgで87~88℃の

沸点を有する1:2付加生成物55.0gが含まれた。

1:2付加生成物のGC分析により、このものはそれぞれ $C_6F_{11}-CH_2-CF_2-CH_2-CF_2I$ 及び $C_6F_{11}-CH_2-CF_2-CF_2-CH_2I$ の92:8混合物であることが示された。構造は¹⁹F及びプロトンNMRにより確認された。

【0069】(ii) $C_6F_{11}-CH_2-CF_2-CH_2-CF_2$ の製造ジメチルホルムアミド90ml中の $C_6F_{11}-CH_2-CF_2-CH_2-CF_2I$

100g及びLiCl 11.0gの混合物を150~200mmHgで150℃に3.5

時間徐々に加熱し、その間に揮発分を留去し、そして-

10℃の受け器中に捕集した。低層を分離し、塩水で洗

す。

淨し、そして蒸留し、100mmHgで92~94℃の沸点を有する $C_6F_{13}-CH_2-CF_2-CH_2=CF_2$ (^{19}F 及びプロトンNMR並びに元素分析により同定) 61.2gを得た。

【0070】(iii) $C_6F_{13}-CH_2-CF_2-COOH$ の製造

KMnO₄ 12.6g、水55g、濃H₂SO₄ 7.3g及び $C_6F_{13}-CH_2-CF_2-CH_2=CF_2$ 11.2gの混合物を80~90℃で5時間加熱した。室温に冷却した後、混合物をNa₂SO₃で処理し、MnO₂を除去し、10% H₂SO₄ 50mlを加え、次に混合物をエーテルで抽出した。エーテル層を5% H₂SO₄で洗浄し、そしてNa₂SO₄上で乾燥した。エーテルの除去後、固体9.8gをヘキサンから再結晶し、 $C_6F_{13}-CH_2-CF_2-COOH$ (^{19}F NMRにより確認) 8.4gを生成させた。

【0071】(iv) $C_6F_{13}-CH_2-CF_2-COONH_4$ の製造

$C_6F_{13}-CH_2-CF_2-COOH$ (7.0g) をエーテル25mlに溶解した。室温で溶液を攪拌しながら過剰のNH₃をドライアイス冷却器を通して加えた。揮発分の除去後、 $C_6F_{13}-CH_2-CF_2-COONH_4$ (H2-C9) 6.8gが白色固体 (^{19}F 及びプロトンNMR) として得られた。

【0072】実施例35

$C_6F_{13}-CH_2-CF_2-CO_2NH_4$ の合成

上記式H2-C9を次のような一連の工程で製造した。

【0073】(i) $C_6F_{13}-CH=CF_2$ の製造

DMF 115ml中の $C_6F_{13}-CH_2-CF_2I$ (実施例34に記載のように得られる $C_6F_{13}I$ 及び $CF_2=CH_2$ の1:1付加生成物) 107g及びLiCl 14.0gの混合物を150℃に3.5時間徐々に加熱し、その間に揮発分を留去し、そして-10℃に冷却した受け器中に捕集した。蒸留液中の低層を分離し、そして塩水及び水で洗浄し、粗製生成物77.8gを生成させ、このものを蒸留し、沸点110~111℃を有する $C_6F_{13}-CH=CF_2$ (^{19}F NMRにより確認) 66.4gを生成させた。

【0074】(ii) $C_6F_{13}-CH_2-CF_2-CH_2OH$ の製造

$C_6F_{13}-CH=CF_2$ 30g、MeOH 14.0g及び過酸化ジ-*t*-ブチルの混合物を封鎖した管中に145℃で14時間加熱した。揮発分の除去後、 $C_6F_{13}-CH_2-CF_2-CH_2OH$ 31.8gが得られた。構造は ^{19}F 及びプロトンNMR並びに赤外分光法により確認した。

【0075】(iii) $C_6F_{13}-CH_2-CF_2-COOH$ の製造

アセトン100ml及びエーテル50ml中の $C_6F_{13}-CH_2-CF_2-CH_2OH$ (30g) を大過剰のジ-

ーンズ試薬(CrO₃ 110g、濃硫酸55ml及び水550mlから製造)に加え、そして一夜室温から40℃に保持した。反応混合物をエーテルで抽出し、エーテル層を水で洗浄し、そしてNa₂SO₄上で乾燥した。エーテルの除去後、白色の固体22.9gが得られ、このものをヘキサンから再結晶し、 $C_6F_{13}-CH_2-CF_2-COOH$ 18.2gを生成させた。実施例34に記載のように、この酸をアンモニウム塩に転化させた。

【0076】実施例36

H2-C9を用いるTFE/HFP共重合

H4-C8CF₃の代わりに $C_6F_{13}CH_2CF_2COONH_4$ 界面活性剤(H2-C9) 4.6gを用いる以外は、本質的に実施例28の方法に従った。全体で841gのTFEを94分間にわたって加えた。反応器の内容物を表面上で1インチより小さい凝集体を有するラテックスとして放出し、そして重合体963.1gを羽毛状の白色粉末として単離した。重合体は10.04重量%のHFPを含み、15.0J/gの溶融熱で264.4℃の融点を有し、そして15kgの重りを有する372℃のメルトインデックス装置中にて0.26g/分で押し出した。

【0077】本発明の主なる特徴及び態様は、以下のとおりである。

【0078】1. 式 $R-(CH_2)_m-R'-COOY$ を有し、ここにmが1~3であり、R₁が炭素原子3~8個を含むパーフルオロアルキルまたはパーフルオロアルコキシであり、R'が炭素原子1~4個を含む直鎖状もしくは分枝鎖状のパーフルオロアルキレンであり、YがMまたはRであり、MがNH₄、Li、Na、KまたはHであり、そしてRが炭素原子1~8個を含む直鎖状、分枝鎖状もしくは環式のアシルである化合物。

【0079】2. R₁がパーフルオロアルキルである、上記1に記載の化合物。

【0080】3. mが1または2であり、R₁が炭素原子4~6個を有する直鎖状のパーフルオロアルキルであり、R'が炭素原子1~2個を有するパーフルオロアルキレンであり、YがMであり、そしてMがNH₄またはHである、上記1に記載の化合物。

【0081】4. mが1または2であり、R₁が炭素原子4~6個を有する直鎖状のパーフルオロアルキルであり、R'が炭素原子1~2個を有するパーフルオロアルキレンであり、YがRであり、そしてRがメチルまたはエチルである、上記1に記載の化合物。

【0082】5. 式 $R-(CH_2)_x-CHI-(CH_2)_y-R'-COOR$ を有し、ここにx及びyが独立して0または1であり、R₁が炭素原子3~8個を含むパーフルオロアルキルまたはパーフルオロアルコキシであり、R'が炭素原子1~4個を含む直鎖状もしくは分枝鎖状のパーフルオロアルキレンであり、そしてRが炭素原子1~8個を含む直鎖状、分枝鎖状もしくは環式の

アルキルである化合物。6. R_r が炭素原子4～6個を有する直鎖状のパーフルオロアルキルであり、 R_r' が炭素原子1～2個を有する直鎖状のパーフルオロアルキレンであり、そしてRがメチルまたはエチルである、上記5に記載の化合物。

【0083】7. 式 $R_r-CH_2-R_r'-A$ 有し、ここに R_r が炭素原子3～8個を含むパーフルオロアルキルまたはパーフルオロアルコキシであり、 R_r' が炭素原子1～4個を含む直鎖状もしくは分枝鎖状のパーフルオロアルキレンであり、そしてAが CF_3I または CH_2OH である化合物。

【0084】8. R_r が炭素原子4～6個を有する直鎖状のパーフルオロアルキルであり、そして R_r' が炭素原子1～2個を有する直鎖状のパーフルオロアルキレンである、上記7に記載の化合物。

【0085】9. 少なくとも1つのフッ素化された単量体を開始剤及び分散剤を含む水性媒質中で重合してフッ素重合体の粒子の水性分散体を得る方法であって、ここに該分散剤が式 $R_r-(CH_2)_m-R_r'-COOM$ を有 *

*し、ここにmが1～3であり、 R_r が炭素原子3～8個を含むパーフルオロアルキルまたはパーフルオロアルコキシであり、 R_r' が炭素原子1～4個を含む直鎖状もしくは分枝鎖状のパーフルオロアルキレンであり、そしてMが NH_4 、Li、Na、KまたはHである化合物である方法。

【0086】10. 該単量体がテトラフルオロエチレンである、上記9に記載の方法。

【0087】11. 該単量体がテトラフルオロエチレン及び少なくとも1つの追加の単量体である、上記9に記載の方法。

【0088】12. R_r がパーフルオロアルキルである、上記9に記載の方法。

【0089】13. mが1または2であり、 R_r が炭素原子4～6個を有する直鎖状のパーフルオロアルキルであり、 R_r' が炭素原子1～2個を有する直鎖状のパーフルオロアルキレンであり、そしてMが NH_4 である、上記12に記載の方法。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 7 C 305/26

C 0 7 C 305/26

C 0 8 F 2/24

C 0 8 F 2/24

Z

14/26

14/26

14/28

14/28

16/24

16/24

(72)発明者 ミンギー・ホング・フング
アメリカ合衆国デラウェア州19803ウイ
ミントン・アンドーバーロード601

(72)発明者 ホセ・エム・ロドリゲス・バラダ
アメリカ合衆国デラウェア州19707ホツケ
シン・ラマノサークル160

(72)発明者 ロジャー・ジェイ・ジツベル
アメリカ合衆国ウエストバージニア州
26181ワシントン・ルート2・ベセルブ
イス85